

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



COPIE OFFICIELLE

LE DOCUMENT CI-ANNEXÉ EST LA COPIE CERTIFIÉE CONFORME, D'UNE DEMANDE
DE TITRE DE PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE ENREGISTRÉE A L'INSTITUT NATIONAL DE LA
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

ÉTABLIE A PARIS, LE 9 AOÛT 1979

S. CARPENTIER
Pour le Chef de Service,
Directeur de l'Institut National
de la Propriété Industrielle,
Pour le Chef de Division,

et imprimé doit être stabilisé à la MACHINE A ÉCRIRE (en noir)

J au Stylograph à BILLE.

Les cases vertes sont à remplir en caractères majuscules par le DEMANDEUR

son MANDATAIRE.

Les cases rouges sont réservées à l'Administration. Si une case ne suffit pas

pour porter toutes les indications nécessaires, utiliser une ligne supplémentaire.

MANDE DE : Indiquer si il s'agit d'un brevet d'invention (préciser dans ce

cas si l'est (relatif à un médicament, d'un certificat d'utilité, d'un nom certi-

at d'addition, ou d'une autre division à la demande initiale N° :

DEPOT POSTAL n° 99

L'adresse postale doit être figurée sur le titre

différente ?

* Oui* Oui

NOM et ADRESSE de la personne à qui la correspondance doit être adressée

Armand KOHN

5 Avenue Foch

92380 GARCHES

REQUETE

DEMANDEUR N°1

L'adresse postale doit être figurée sur le titre

différente ?

* Oui* Oui

NOM et ADRESSE de la personne à qui le dépôt doit être adressé

Armand KOHN

5 Avenue Foch

92380 GARCHES

REQUETE

DEMANDEUR N°2

L'adresse postale doit être figurée sur le titre

différente ?

* Oui* Oui

NOM et ADRESSE de la personne à qui le dépôt doit être adressé

Armand KOHN

5 Avenue Foch

92380 GARCHES

REQUETE

DEMANDEUR N°3

L'adresse postale doit être figurée sur le titre

différente ?

* Oui* Oui

NOM et ADRESSE de la personne à qui le dépôt doit être adressé

Armand KOHN

5 Avenue Foch

92380 GARCHES

REQUETE

DEMANDEUR N°4

L'adresse postale doit être figurée sur le titre

différente ?

* Oui* Oui

NOM et ADRESSE de la personne à qui le dépôt doit être adressé

Armand KOHN

5 Avenue Foch

92380 GARCHES

RATTACHEMENT DU CERTIFICAT D'ADDITION

CERTIFICAT D'ADDITION

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

DÉSIGNATION

N°

Date du dépôt : _____

N° du dépôt : _____

Nature du titre principal

ORIGINAL

DOCUMENT COMPORTANT DES RECTIFICATIONS

Pages n° 13

R.P.P. 11-05-24

Planches

BT/445

L'invention, exposée dans la description qui suit, concerne la stabilisation de résines halogénovinyliques vis-à-vis de la chaleur ; elle vise, plus particulièrement, un perfectionnement de la stabilisation par adjonction de dérivés de l'étain. L'invention se rapporte notamment à des adjuvants qui, conjointement avec des composés de l'étain, rendent les résines plus résistantes à la chaleur et aux chocs, ainsi que plus stables à la lumière ; elle comprend également un procédé de préparation de ces adjuvants.

Etant donné l'importance considérable des résines vinyliques, surtout celles du chlorure de polyvinyle, la stabilisation de ces résines a fait l'objet de nombreux travaux. Il était en effet nécessaire d'empêcher les effets nuisibles que le chauffage exerce sur les polymères halogénovinyliques, pour pouvoir effectuer, avec sécurité, les diverses opérations de fromage à chaud de ces matières plastiques. La stabilisation par adjonction de différents composés stanniques est bien connue et a donné lieu à une abondante littérature. Les composés qui ont donné beaucoup de satisfaction sont des dérivés organiques contenant à la fois de l'étain et du soufre ; cependant, comme ils ne permettent pas de faire varier le rapport Sn/S, suivant les besoins, on a tendance les remplacer par des mélanges de composés stanniques avec des adjuvants organiques, le plus souvent soufrés. Ainsi, a-t-on proposé de nombreux systèmes constitués par un mélange d'un ou de plusieurs composés de l'étain avec des mercapto ou thio composés. Par exemple, selon le brevet allemand 1 217 609, le stabilisant est composé d'un mélange de mono- ou di-organo étain avec un mercapto ester ; le brevet US 3 063 963 utilise un mercapto acide ou un mercapto alcool avec un composé di-organo stannique ; ces composés sont remplacés par un thio-éther, conformément au brevet US 3 297 629. D'autres invents décrivent l'adjonction de substances telles que thio-anhydrides, mercaptols, mercaptals, mercaptans aliphatiques ou disulfures organiques. D'une façon générale, lorsque l'adjuvant renferme une fonction mercaptan, d'après l'art antérieur, l'atome de soufre se trouve toujours dans le reste d'acide, c'est-à-dire dans la chaîne liée à l'atome de carbone du groupe carboxylique.

Or, les différents systèmes, proposés jusqu'à présent, présentent des inconvénients soit du fait de leur efficacité insuffisante, comme c'est le cas des sulfures ou disulfures, ou de l'odeur très marquée, comme cela a lieu avec les esters de l'acide thio-glycolique, avec des mercapto alcools et autres, soit à cause de la

uerté des produits utilisés, en particulier dans le cas des anhydrides de thio-acides.

La présente invention résulte de la constatation inattendue que les inconvenients sus-indiqués peuvent être supprimés, et que l'on peut obtenir une excellente stabilisation des résines renfermant un halogène, notamment halogéno-vinyliques, par l'application de certains adjuvants, différents de ceux dont l'emploi a été suggéré jusqu'à présent. Les demandeurs ont trouvé qu'il est possible d'avoir, avec un prix de revient suffisamment bas, des esters

soufrés, très efficaces en application conjointe avec des composés stanniques, et ne dégageant aucune odeur ; de plus, ces nouveaux adjuvants ont un effet plus favorable sur la viscosité de la résine aux températures de travail, que d'autres systèmes stabilisants connus. Ils permettent également une bonne lubrification du produit au cours du travail, en facilitant le glissement de la résine.

Les résines renfermant un halogène, auxquelles s'applique

l'invention, peuvent être des homopolymères comme par exemple chlorure de polyvinyle, chlorure de polyvinylidène, poly-chloro-trifluoroéthylène, polytetrafluoroéthylène, polychloro-éther, polydichloro-

styrene, etc., des copolymères tels qu'acétochlorure de polyvinyle

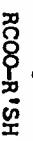
ou autre, ou bien des combinaisons ou mélanges divers, par exemple

chlorure de polyvinyle modifiés par de l'éthylène ou/et du

propylène, par de l'acrylonitrile-butadiène-styrène, de l'éthylène-

vinyle de vinyle et similaires.

Les nouveaux adjuvants, suivant l'invention, sont des corps organiques d'alkyle renfermant un groupe mercapto dans le reste d'alcool de l'ester. Ces composés peuvent être représentés par la formule générale :



30 dans laquelle R est un alkyle ou alkynyle, linéaire ou ramifié,

aryle ou aralkyle, renfermant au moins deux atomes de carbone, de préférence 6 à 38, et mieux 8 à 18, ce radical pouvant d'ailleurs porter un second groupe carboxylique combiné ou non avec un second

groupement $-\text{R}'\text{SH}$; R' désigne un alkylène en C_2 à C_{18} , plus partiellement en C_2 à C_6 , cet alkylène pouvant avantagéusement porter

un ou plusieurs $-\text{OH}$.

Ainsi, contrairement aux différents mercapto-esters de l'art antérieur, dans lesquels la fonction $-\text{SH}$ se trouve dans le reste d'acide, c'est-à-dire dans la chaîne qui correspondrait au R

40 de la formule ci-dessus, les produits suivant l'invention sont caractérisés en ce qu'ils portent leur groupe mercapto dans le reste de l'alcool, c'est-à-dire sur la chaîne R'. Il est surprenant que grâce à cette différence de position du $-\text{SH}$, l'activité de l'ester vis-à-vis des stabilisants stanniques soit profondément modifiée, au point de supprimer les inconvenients notés plus haut et procure une efficacité remarquable. A cela s'ajoutent les avantages de la facilité de préparation et de purification de ces corps, ainsi qu'une absence d'odeur.

Bien que le radical R, dans les esters suivant l'invention, puisse pratiquement appartenir à tout mono- ou di-acide aliphatique, les esters préférés dérivent des acides gras, notamment caprylique, pélargonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, isostéariques, ou d'un mélange de tels acides ; ainsi d'excellents stabilisants sont obtenus par adjonction d'un mélange des esters palmitique et stéarique d'un alkène-mercaptopan à un stabilisant stannique de type connu. Convient également des esters d'acides aryliques, par exemple benzoïque, benzylique, phényl-acétique, phényl-propionique, etc.

Comme mentionné plus haut, l'ester, suivant l'invention, peut être un mono- ou di-ester d'un di-acide carboxylique ; convenant par exemple les esters des acides succinique, adipique, di-octoïque, phthalique, etc.

Le reste d'alcool qui, selon l'invention, est un reste porteur d'un groupe thiol, par exemple

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})_2$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{LCH}_2\text{SH}$$

$$30 \quad \text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{SH}$$

ces exemples n'étant nullement limitatifs. Pratiquement, pour des raisons économiques, convient particulièrement bien les esters de mercapto-éthyle et ceux de thio-glycéryle, c'est-à-dire esters dont le groupe $-\text{R}'\text{SH}$ est respectivement

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$$

$$\text{et} \quad -\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SH}$$

Plus la masse moléculaire de l'ester est élevée et plus

la tension de vapeur de ce composé est faible, ce qui diminue tout risque d'odeur.

L'adjonction des esters, suivant l'invention, aux composés stanniques permet de réduire très sensiblement la quantité nécessaire de ces derniers, ce qui constitue une économie appréciable ; cette économie peut aller de 20 jusqu'à 95% de la quantité d'étain à mettre en œuvre par rapport à la stabilisation avec des composés de l'étain seuls.

Les nouveaux adjavants permettent de réduire la coloration des résines pendant le chauffage ; ils permettent également de contre-carrer l'augmentation de la viscosité que provoque l'adjonction de stabilisants à l'étain ; ces deux effets peuvent être obtenus simultanément. C'est un avantage important, d'autant plus que les stables connus à l'étain ne sont pas capables en général de produire ces deux effets ensemble ; certains d'entre eux sont surtout efficaces pour réduire la coloration et d'autres pour régler la viscosité. Il est remarquable que ces résultats puissent être obtenus aussi bien avec des dérivés mono- ou di-organiques de l'étain, avec des sels d'étain ne contenant pas de soufre qu'avec ceux qui renferment ce dernier, ou avec leurs mélanges.

Les nouveaux adjavants peuvent être incorporés à la résine soit après la polymérisation, mais avant le séchage du polymère, bien au moment de la mise en œuvre de celui-ci ; leur proportion peut varier entre de larges limites, en particulier de 0,1 du poids de la résine, et surtout entre 0,5 et 2%.

Les nouveaux adjavants peuvent être préparés par l'acétion directe d'un acide aliphatique sur un mercapto-alcool, en présence d'un acide, au sein d'un hydrocarbure servant de solvant.

L'invention est illustrée non limitativement par les 30 exemples qui suivent.

EXEMPLE 1.

Synthèse du stéarate de mercapto-éthyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

Dans un ballon de 1 l, muni d'un dispositif d'agitation, d'un séparateur DEANSTARK et d'un réfrigérant, on introduit 284 g, c'est-à-dire 1 mole, d'acide stéarique, 86 g, soit 1,1 mole de mercapto-2-éthanol, 0,8 g d'acide p-toluène sulfonique et 200 ml de benzène. Le tout est chauffé sous azote jusqu'à établissement d'un bon reflux, sans dépasser 100° dans le liquide.

On continue à chauffer sous reflux, pendant environ 6 h, pour effectuer l'estérification de l'acide stéarique. 200 ml de benzène sont

alors ajoutées au milieu réactionnel ; après refroidissement, celle-ci est lavé deux fois avec 100 ml d'eau, chaque fois.

Le benzène est évaporé sous pression réduite, ce qui laisse 330 g d'ester brut de stéarate de mercapto-éthyle ; ce dernier titre 5,912% SH contre 9,6 théoriques.

EXEMPLE 2

Synthèse du myristate de thio-3-glycéryle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

Le mode opératoire de l'exemple 1 est appliqué à 228 g, 2 moles, de thio-glycérol, 2 g d'acide p-toluène sulfonique et 50 ml de benzène.

L'estérification est arrêtée dès qu'une mole d'eau a été récupérée. Le milieu réactionnel est alors lavé trois fois avec 500 ml d'eau d'un ester de myristate de thio-3-glycéryle brut, titrant 8,4% SH contre 10,4% théoriques.

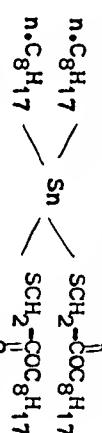
EXEMPLES 3 à 6

Dans ces exemples, des échantillons de chlorure de polyvinyle, stabilisé avec l'adjavant suivant l'invention, sont soumis à des essais de coloration au chauffage. Pour cela, on malaxe à 150°, sur un mélangeur à rouleaux, une composition comprenant :

100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, connu sous la dénomination commerciale LACQVYL S071S de coefficient de viscosité Km56

0,5 parties de cire "E" qui constitue le lubrifiant externe à partie de stabilisant dont les nature et quantités sont indiquées dans chacun des exemples.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux que l'on obtient avec 30 stabilisant classique, connu pour être efficace, le bis(iso-octyl mercapto-acétate) de di-n-octyl-étain.



35 La coloration de la résine est observée dans chaque cas et l'on note le temps en minutes au bout duquel s'est produit le commencement de la coloration et celui qui correspond au brunissement de l'échantillon.

40 Dans chacun des exemples de ce groupe, on donne un tableau des

résultats, dans lequel sont indiquées les proportions pourcent en poids de stabilisant et d'adjuvant par rapport au chlorure de polyvinyle ; deux autres colonnes indiquent les temps de coloration susmentionnées.

EXEMPLE 3

Les essais sont effectués d'une part avec le stabilisant classique, dont la formule est donnée ci-dessus, en différentes proportions et, d'autre part, avec ce même stabilisant additionné de stéarate de mercapto-éthyle décrit dans l'exemple 1.

10 Les résultats suivants sont constatés.

			Coloration	
	% Commen- cement	Brunis- sement	% Commen- cement	Brunis- sement
Même stabilisant			0,02	7°
+ même stéarate			1,2	immédiat
	1,00			3°
Stabilisant stannique seul				
	0,07	2°	5°	
	0,25	4°	9°	
	0,35	7°	12°	
	0,70	11°	25°	
Même stabilisant				
+ stéarate de mercapto-éthyle	1,00	4°	9°	

20 On voit que l'adjonction de 1% de stéarate au chlorure de polyvinyle permet de réduire la coloration à 180° en présence de 0,07% seulement de stabilisant classique aussi bien que si on avait employé 0,25% de ce dernier seul. Il en résulte par conséquent une économie de 72% de stabilisant stannique cher, alors que le stéarate de mercapto-éthyle est un corps très peu coûteux. Cette économie encore plus grande par rapport aux cas industriels, où l'on utilise 1% ou même plus de stabilisant stannique.

EXEMPLE 4

Le stabilisant classique essayé ici est un polymère de condensation des acides butyl-stannoïque et butyl-thiosannoïque, pouvant être représenté par la formule



Coloration

			Coloration	
	% Commen- cement	Brunis- sement	% Commen- cement	Brunis- sement
Stéarate seul			1,2	immédiat
	1,00			3°

			Coloration	
	% Commen- cement	Brunis- sement	% Commen- cement	Brunis- sement
Même stabilisant			0,02	7°
+ même stéarate			1,2	immédiat
	1,00			3°
Stéarate seul				
	0,05	immédiat	10°	
	0,05			
	1,00	12°	25°	

10 pour avoir une tenue aussi bonne qu'avec 0,1% de ce dernier ; il a donc un gain de 80% d'étain par l'utilisation du stéarate suivant l'invention.

La dernière ligne horizontale du tableau montre que l'effet de l'adjonction de 0 à un phénomène de synergie inattendue, puisque le stéarate de mercapto-éthyle seul n'exerce aucune action retardatrice sur la coloration du chlorure de polyvinyle, à chaud.

EXEMPLE 5

Le stabilisant classique essayé est l'acide butylstannique $BuSnO_2H$ et le stéarate ajouté est le même que dans les exemples précédents.

			Coloration	
	% Commen- cement	Brunis- sement	% Commen- cement	Brunis- sement
Stéarate seul			1,2	immédiat
	1,00			3°
Stéarate				
	0,05	immédiat	10°	
	0,05			
	1,00	12°	25°	

Or avec de l'acide butyl-stannoïque seul, il n'est pas possible d'obtenir une stabilisation aussi bonne que celle que procure l'adjonction du stéarate. A noter que ce dernier résultait à celui que donnerait le stabilisant d'isooctyl-mercaptopacétate de formule donnée plus haut, à la dose de 0,7% ; on réalise donc un gain de poids d'étain de plus de 75% par l'adjonction de stéarate.

EXEMPLE 6

Le même stabilisant stannique qu'à l'exemple 5 est essayé conjointement avec du myristate de thio-3-glycéryle à raison de 0,05% du premier et 1% du second. La coloration commence après 5° et le brunissement au bout de 12° ; il y a donc une amélioration très marquée du fait de l'adjonction de myristate, puisque l'acide butyl-stannoïque seul donnait lieu à un commencement immédiat de

coloration et un brunissement après 10⁴, comme on le voit dans l'exemple 5.

Au point de vue brunissement, le résultat avec le myristate est équivalent à celui du stabilisant stannique seul, de l'exemple 3,

5 au taux de 0,35%.

EXEMPLES 7 à 9

Ces exemples rendent compte des effets favorables des adjutants, suivant l'invention, sur la viscosité du chlorure de polyvinyle. Les déterminations relatives sont effectuées au moyen

10 de l'appareil Brabender connu, qui est un rhéomètre à couple de rotation. Cet appareil enregistre l'évolution du couple de mala-
xage de la résine à une température donnée, en fonction du temps (il est décrit, par exemple, dans Plastiques Modernes et Elastomères, Mars 1975).

15 Les mesures portent sur la résine de chlorure de polyvinyle connue sous la dénomination commerciale S 111 de constante de viscosité K = 67. La résine est additionnée de certains agents dans les proportions suivantes :

Chlorure de polyvinyle
20 CaCO3

TiO2
Cire "E"
100 parties en poids
3 " "
1 " "
0,8 " "
en les proportions indiquées dans les exemples.

100 parties en poids
10 " "
5 " "
On peut voir que les courbes de mélange contenant du stéarate, c'est-à-dire les courbes 3 à 5, présentent un palier systématique plus bas - de 15% environ - que les courbes 1 et 2 correspondant au stabilisant classique seul. Cela signifie que la puissance nécessaire au travail de la résine est plus faible, lorsque celle-ci contient un ester suivant l'invention ; l'avantage en est évident, la cadence de production peut être augmentée.

15 Un autre résultat est qu'à teneur en étain égale, les systèmes contenant du stéarate (courbes 3 et 4) sont bien meilleurs en ce qui concerne la forme et la longueur du plateau des courbes enregistrées. Ainsi, la courbe 4 présente un palier aussi long que 10, qui contient 1,8% de stannique et 2% de stéarate (courbe 4) est aussi bon que celui qui contient 1,8% du même stabilisant stannique seul (courbe 3). Il y a donc, du fait de l'adjonction de stéarate, une économie de 50% sur la quantité d'étain utilisée.

20 De même, la courbe 5 est bien meilleure que la courbe 2, ce qui veut dire que 0,45% de stabilisant stannique avec 2% de stéarate donne des résultats meilleurs que 0,9% de stabilisant stannique seul.

25 On peut constater d'autre part que les courbes 3 et 5 sont équivalentes, ce qui veut dire que 0,9% de stabilisant avec 1% de stéarate (courbe 3) peuvent être remplacés par 0,45% de stabilisant stannique plus 2% de stéarate (courbe 5) ; donc au prix d'une augmentation de la teneur en stéarate, on peut encore économiser de l'étain. D'ailleurs, ces courbes 3 et 5 ne sont pas très différentes de la courbe 1 à 1,8% de stabilisant stannique, qui sert de comparaison dans la présente étude.

30 Il est en outre à noter que les temps de gélification 40 des mélanges selon l'invention sont semblables ou plus courts qu'
40 de l'acide butyl-thio-stannoïque avec du bis(iso-décyl-mercaptopo-
acétate) de di-n-butyl-étain.

EXEMPLE 7
Le stabilisant de type connu est un mélange d'anhydride
de l'acide butyl-thio-stannoïque avec du bis(iso-décyl-mercaptopo-
acétate) de di-n-butyl-étain.

Sur le diagramme de la fig.1, on a tracé la courbe 1 Brabender du chlorure de polyvinyle avec 1,8% de mélange stabilisant sus-indiqué tandis que la courbe 2 correspond à 0,9% du même stabilisant. Sur la figure 2, les trois courbes correspondent à du chlorure de polyvinyle renfermant les pourcentages suivants de ce même stabilisant classique avec, en plus, du stéarate de mercapto-éthyle.

Stabilisant Stéarate

	Courbe 3	Courbe 4	Courbe 5
Stéarate	0,9	0,9	0,45
Etain	1	2	2

ceux des compositions contenant seulement du stabilisant stannique connu.

EXEMPLE 8

Le stabilisant de type connu, servant de terme de comparaison dans les essais illustrés par la figure 3, est le bis(iso-octyl-mercaptopo-acétate) de di-n.butyl-étain.

La courbe 6 correspond à du chlorure de polyvinyle renfermant 2,2% de ce dérivé du butyl-étain, tandis que la courbe 7 est relative à un essai similaire, mais avec 1,1% seulement de ce stabilisant

10 et 1% de stéarate de mercapto-éthyle.

On constate que les deux courbes sont pratiquement équivalentes, ce qui signifie qu'un gain de 50% sur la quantité de l'étain utilisée peut être réalisé grâce à l'adjonction de 1% de stéarate. On remarquera d'ailleurs que la courbe 7, suivant l'invention, est

15 plus régulière, ce qui signifie pratiquement que le mélange se fait mieux.

EXEMPLE 9

Ici les mesures portent sur le chlorure de polyvinyle décrit plus haut, additionné de stabilisant connu, constitué par un polymère de condensation des acides butyl-stannoïques et butyl-thio-stannoïques.



La figure 4, la courbe 8 de Brabender correspond au chlorure polyvinyle renfermant 0,37% de stabilisant ci-dessus, seul. La courbe 9 est celle de la même résine à laquelle en plus des 0,37% de stabilisant stannique connu, on a ajouté 1% de stéarate de mercapto-éthyle ; la courbe 10 correspond à 0,19% de stabilisant stannique et 2% de stéarate. On voit que c'est cette dernière qui est la meilleure de toutes, ce qui veut dire qu'avec environ moitié 30 de stabilisant stannique, on peut obtenir des résultats bien meilleurs si l'on ajoute suffisamment de stéarate.

EXEMPLE 10

Des mesures, analogues à celles de l'exemple 7, ont été effectuées avec du palmitate de mercapto-éthyle comme adjuvant du stabilisant stannique, à la place du stéarate correspondant. Les courbes Brabender présentaient alors la même forme que les courbes 3 à 5 de la figure 2 et étaient quantitativement très voisines de ces dernières. Ainsi, avec 1% de palmitate de mercapto-éthyle et 0,9% de stabilisant stannique, on trouve un couple de 1,4 m.kg à 20 minutes.

EXEMPLE 11

Le palmitate de l'exemple 10 étant remplacé par du myristate de mercapto-éthyle, les diagrammes Brabender ont en la même forme ; à 20 minutes on trouve un couple de 1,35 m.kg.

REVENDICATIONS

1. Perfectionnement à la stabilisation à la chaleur, aux chocs et à la lumière de résines renfermant un halogène, par adjonction de composés stanniques, qui consiste à incorporer en outre à la résine un adjuvant organique à fonction mercaptan, caractérisé en ce que cet adjuvant est un ester d'acide organique, dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone du reste d'alcool de cet ester.
2. Perfectionnement suivant la revendication 1, qui consiste à incorporer l'adjuvant d'ester, renfermant une fonction mercaptan dans le reste d'alcool, à la résine stabilisée avec un ou plusieurs composés de l'étain, caractérisé en ce que la proportion de cet adjuvant est de 0,1 à 5%, et de préférence 0,5 à 2% en poids de la résine.
3. Perfectionnement suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'adjuvant, qui peut être formé par plusieurs esters, est ajouté à la résine simultanément avec le ou les composés de l'étain, ou séparément.
4. Adjuvant de stabilisation, pour la réalisation du perfectionnement suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est du type $RCOO-R'SH$ où R est un alkyle ou alkényle renfermant au moins 2 atomes de carbone et de préférence 8 à 18C, et R' est bien un aryle ou aralkyle, ce R pouvant porter un second groupe carboxyllique ou un second groupement $-COOR'SH$, tandis que R' est un alkylène en C_1 à C_{18} pouvant porter un ou plusieurs groupes hydroxyle.
5. Adjuvant suivant la revendication 4, caractérisé en ce que $RCOO-$ est un reste d'acide gras, en particulier caprylique, pélargonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique ou stéarique.
6. Adjuvant suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le groupement $RCOO-$ appartient à un diacide aliphatique, en particulier succinique, adipique ou di-oléique, ou à un diacide aromatique, notamment phthalique.
7. Adjuvant suivant une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le groupe $-R'SH$ dérive d'un mercapto-alkanol en C_2 à C_6 , en particulier de 2-mercaptopropanol-2, mercapto-1 propanol-3 mercapto-1 hydroxy-2 propanol-3, ou mercapto-1 butanol-4.

8. Application d'un adjuvant, suivant une des revendications 4 à 7, à la stabilisation du chlorure de polyvinyle, ou d'un chlorure de polyvinyle modifié, caractérisée en ce qu'elle est réalisée conformément à une des revendications 1 à 3.

13 feuillets

Par procuration de la :
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODI

CABINET DE BREVETS D'INVENTION
Armand KOHN
5 Avenue Foch - 92-GARCHES

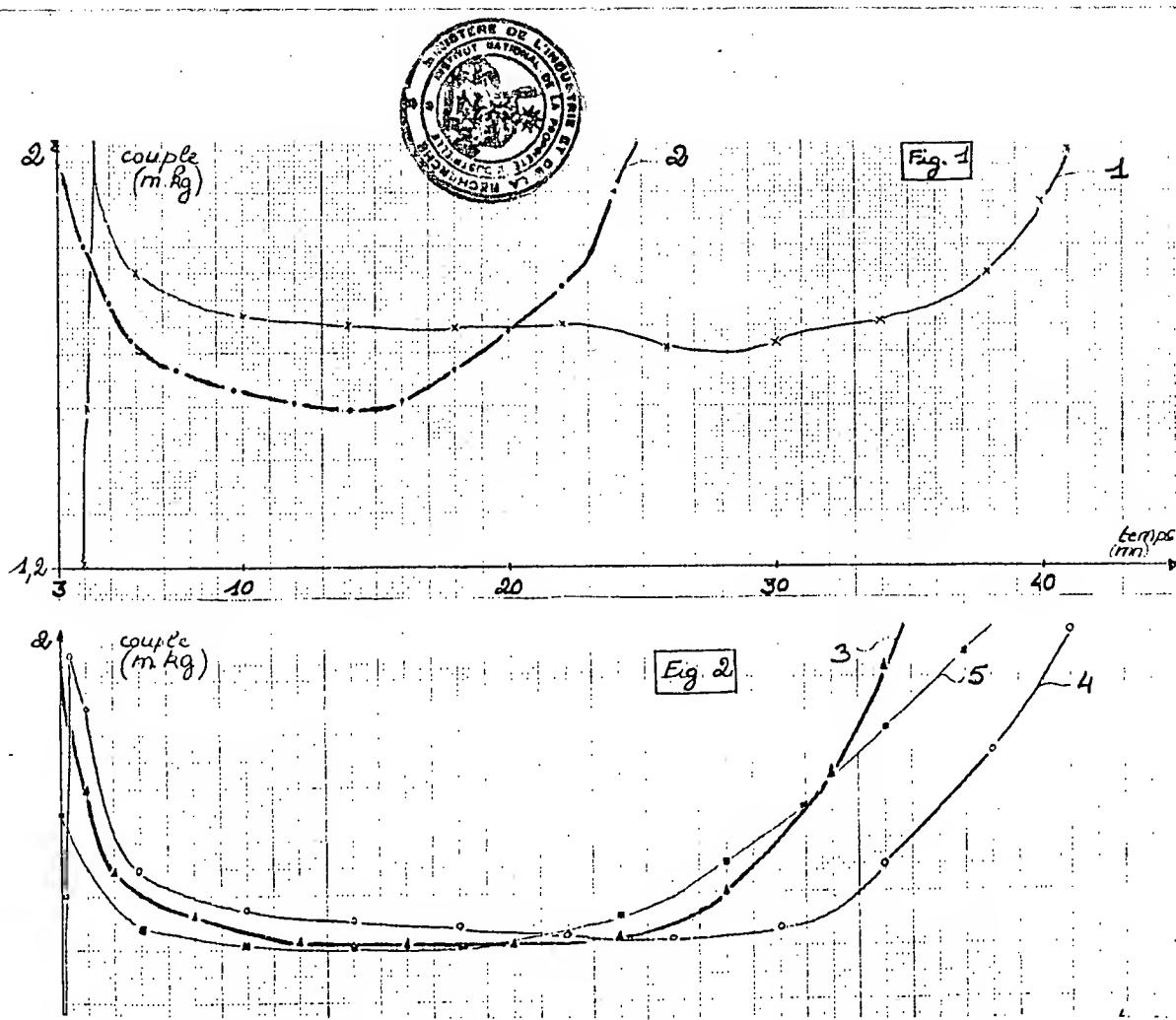
Armand Kohn



8. Adjuvant suivant une des revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'il est un mono-mercaptopan.

9. Application d'un adjuvant, suivant une des revendications 4 à 8, à la stabilisation du chlorure de polyvinyle, ou d'un chlorure de polyvinyle modifié, caractérisé en ce qu'elle est réalisée conformément à une des revendications 1 à 3.

PL.I-2



ORIGINAL

Par procuration

CABINET DE BREVETS D'INVENTION

5, Avenue Foch - 92-GARCHES IFRS

Anko

ORIGINAL

Par procuration

CABINET DE BREVETS D'INVENTION
Armand KOHN
5, Avenue Foch - 92-GARCHIES

A. Colom

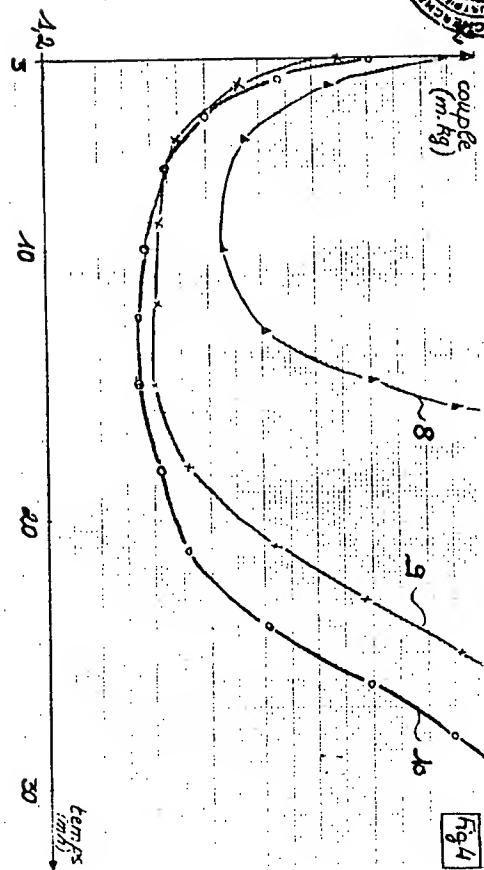
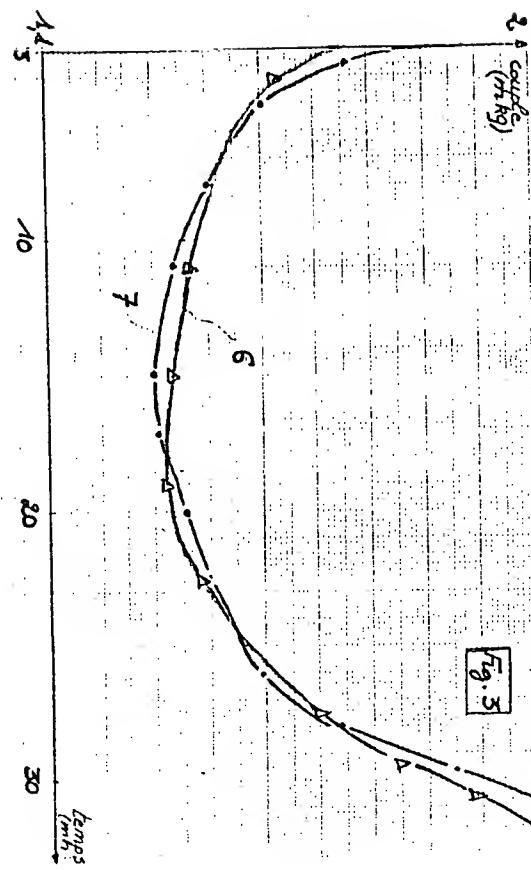


Fig.4



PL.II-2

